

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087844 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 77/34, C08F 6/00, 283/12, C08L 83/04, 101/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004290

(22) 国際出願日: 2005年3月11日 (11.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-073564 2004年3月15日 (15.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大坂市北区中之島三丁目 2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高木 彰 (TKAKI, Akira) [JP/JP]; 〒6570068 兵庫県神戸市灘区篠原北町 1-8-1 1-105 Hyogo (JP). 道信 貴雄 (MICHI-NOBU, Takao) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-23-B 406 Osaka (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大坂市北区中之島三丁目 2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYORGANOSILOXANE-CONTAINING RESIN AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE RESIN

A1

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法および該樹脂を配合した樹脂組成物

WO 2005/087844

(57) Abstract: A polyorganosiloxane-containing resin reduced in volatile siloxane content. A resin which has been solidified and dehydrated and which in this stage contains volatile silicone compounds in an amount of 5% or larger is mixed with an organic solvent, and the mixture is filtered to diminish the volatile silicone compounds contained in the resin. Thus, the target polyorganosiloxane-containing resin reduced in volatile siloxane content can be obtained. Incorporating the polyorganosiloxane-containing resin into a thermoplastic resin and/or a thermosetting resin gives a resin composition which has improved strength.

(57) 要約: 挥発性シロキサンを低減させたポリオルガノシロキサン含有樹脂を提供すること。凝固脱水した時点で揮発性シリコン化合物を5%以上含有する樹脂を有機溶剤と混合し、濾過することにより該樹脂中の揮発性シリコン化合物を低減することにより目的とする揮発性シロキサンを低減させたポリオルガノシロキサン含有樹脂を得ることができる。また該ポリオルガノシロキサン含有樹脂を熱可塑性樹脂及びまたは熱硬化性樹脂に配合した樹脂組成物は強度が向上する。

明 細 書

ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法および該樹脂を配合した樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明はポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法、この製造方法により得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂、およびこのポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] シリコーンは耐熱性、耐寒性、離型性、撥水性等の特異な性質を持っている。この特異な性質により潤滑油、衝撃性改良剤、離型剤等の数々の高付加価値商品が生まれ出されている。

[0003] ポリオルガノシロキサンのエマルジョンを製造する方法としては、酸性もしくは塩基性条件下で環状シロキサンやアルコキシシランなどを乳化重合する方法が一般的に知られている(特許文献1など)。この反応はシラノール(Si—OH)からシロキサン結合(Si—O—Si)を形成する重縮合と加水分解による解重合反応との平衡反応であるため、特に水性媒体存在下では、重合終了すなわち平衡到達時において低分子量の揮発性シロキサンが生成する。この揮発性シロキサンはさらにビニル系单量体の重合を行ったとしても顕著には減少しない。この揮発性シロキサンは、ポリオルガノシロキサンまたはその含有樹脂を例えれば塩凝固・脱水・乾燥、溶剤凝固・濾過・乾燥、またはスプレー乾燥によりエマルジョン等から除去され、排気ガスとして大気中に放出する。このため、原料が無駄に消費されたり、大気が汚染される等の大き問題を引き起こしている。このような背景の中で、揮発性シロキサンを低減させたエマルジョンを得る多くの技術が検討されている。

[0004] シリコーンオイルまたはシロキサンオリゴマーを出発原料として溶剤抽出(特許文献2)、または減圧加熱(特許文献3)、亜臨界または超臨界二酸化炭素抽出(特許文献4)などにより低分子量シロキサンを除去した後、機械的的方法により高圧剪断下強制的に水性媒体中に微分散させてエマルジョンを製造することは容易に考えられる。

また、それをさらに縮合反応させた後中和して重合／解重合の反応を停止する方法も公知である(特許文献5)。これらの方法で得られるポリオルガノシロキサンのエマルジョンは低分子量の揮発性シロキサンをわずかしか含まないが、エマルジョンの安定性が悪く長時間貯蔵するとポリオルガノシロキサンと水性媒体が分離するなどの問題が発生する場合があった。また得られたエマルジョンの粒子径分布が広く、後に続くポリオルガノシロキサン含有樹脂を製造する際のグラフト変性反応が均質に行えないなど、改良が必要とされる場合があった。

[0005] 長期貯蔵においても安定性を損なわずオイル成分の分離を伴わないポリオルガノシロキサンエマルジョンを得る方法、すなわちノニオン界面活性剤・イオン性界面活性剤・重合触媒存在下で環状オルガノシロキサンを乳化重合する方法において、揮発性シロキサンが低減される例が示されている(特許文献6)。しかしながらその理由は不明で制御方法は開示されておらず、また必ずしも揮発性シロキサンが減少するわけではないことが記載されている。さらに3官能以上の多官能性シランをゲル分率を制御しながら併用する方法においても同様の例が示されている(特許文献7)。これはシロキサン骨格への架橋構造導入により揮発性シロキサンの生成確率を低減せしめたことに起因すると推測されるが、得られるポリオルガノシロキサンのゲル分率を制御するとはいえ、最終的に得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂もしくはその組成物がもろくなり、十分な機械的強度を発現できない場合があった。

[0006] 挥発性シロキサンを低減したエマルジョンを得る別の方法として、加熱ストリッピングを行う方法が開示されている(特許文献8)。しかしながらこの方法では、工業生産を行う場合に大がかりな設備と膨大なエネルギーが必要となる問題を残していた。

[0007] 挥発性シロキサンを低減する別の方法として、ポリオルガノシロキサンのラテックスにケイ藻土を添加・攪拌して低分子量シロキサンを吸着させた後濾過して除去する方法が開示されている(特許文献9)。この方法では低分子量シロキサンを吸着したケイ藻土の処理方法を確保する必要があった。

[0008] 特許文献2～9の技術はいずれも揮発性の低分子量シロキサンを低減する効果を有するものであるが、それぞれ問題点があり、より簡易で効果的な方法が望まれている。

特許文献1:米国特許第2891920号明細書

特許文献2:特開平07-330905号公報

特許文献3:特開平07-278473号公報

特許文献4:特開平06-107796号公報

特許文献5:特開2001-288269号公報

特許文献6:欧州特許第459500号明細書

特許文献7:米国特許第5661215号明細書

特許文献8:米国特許第4600436号明細書

特許文献9:特開2002-121284号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、揮発性の低分子量シロキサンが低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂の新規な製造方法を提供することであり、その製造方法により得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂、および前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、凝固後脱液したポリオルガノシロキサン含有樹脂を有機溶剤と混合し、濾過することにより樹脂中の揮発性シロキサン等の残留物を低減する本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、

凝固後脱液した時点で揮発性シロキサンを5重量%以上含むポリオルガノシロキサン含有樹脂を有機溶剤と混合し、濾過することにより樹脂中の残留物を低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法に関する。

[0012] 好ましい実施態様としては、残留物が揮発性シロキサンであることを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法に関する。

[0013] 好ましい実施態様としては、有機溶剤がアルコールであることを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法に関する。

[0014] 好ましい実施態様としては、凝固後脱液したポリオルガノシロキサン含有樹脂を有

機溶剤と1回だけ混合し、濾過することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法に関する。

- [0015] 好ましい実施態様としては、樹脂中のCa含有量が300～1000ppmであることを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法に関する。
- [0016] また本発明は、上記記載の方法により製造されたポリオルガノシロキサン含有樹脂に関する。
- [0017] また本発明は、熱可塑性樹脂および／または熱硬化性樹脂に上記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を配合した樹脂組成物に関する。

発明の効果

- [0018] 凝固後脱液したポリオルガノシロキサン含有樹脂を有機溶剤好ましくはメタノールと混合し、濾過することにより樹脂中の残存揮発性シロキサンを低減することができた。また、その樹脂をポリカーボネートに配合した樹脂組成物成形体は優れた難燃性と耐衝撃性を示した。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 本発明は、凝固後脱液した時点で揮発性シロキサンを5重量%以上含むポリオルガノシロキサン含有樹脂を有機溶剤と混合し、濾過することにより樹脂中の揮発性シロキサン等の残留物を低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法である。
- [0020] 本発明に用いるポリオルガノシロキサン含有樹脂は、ビニル系单量体を重合して得られるものであることが好ましいが、凝固後脱液した時点で揮発性シロキサンを5重量%以上含むものが対象となる。したがって、ポリオルガノシロキサン含有樹脂は、ポリオルガノシロキサンの含有率が高いものが該当する。またポリオルガノシロキサンの含有率が低くなるアクリルシリコーン複合ゴムは該当しない。
- [0021] 本発明に用いるポリオルガノシロキサンは通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くできる利点などからもシード重合を利用してもよい。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエン-スチレンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重

合体でも問題ない。また、シードポリマーの重合には連鎖移動剤を用いてよい。

[0022] 本発明に用いるポリオルガノシロキサンの重合ではグラフト交叉剤、必要によって架橋剤を使用することが出来る。

[0023] 使用されるオルガノシロキサンは、一般式 $R_m SiO_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す)で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

[0024] 本発明に用いることが出来るグラフト交叉剤は、例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。

[0025] このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して0.1～5重量%が好ましい。グラフト交叉剤の使用量が多過ぎると最終成形体の耐衝撃性が低下し、グラフト交叉剤の使用量が少な過ぎると凝固・熱処理時に大きな塊が出来てまともな樹脂粉末が得られなかつたり、最終成形体の成形性が低下する傾向がある。

[0026] 本発明に用いるポリオルガノシロキサンの合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキ

シシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1, 3-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量が多過ぎるとポリオルガノシロキサンの柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性が低下する。

[0027] ラテックス状態のポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0. 008~0. 6 μ mが好ましいが、0. 08~0. 4 μ mにするとさらに好ましい。平均粒子径が0. 008 μ m未満のものを安定的に得ることは難しく、0. 6 μ mを越えると最終成形体の耐衝撃性が悪くなる場合がある。

[0028] 本発明に用いるビニル系单量体は、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を配合する熱可塑性樹脂との相溶性を確保してポリオルガノシロキサン含有樹脂を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な单量体としては、配合する熱可塑性樹脂によっても変わるが、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系单量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系单量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系单量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル单量体などがあげられ、これらを単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0029] 本発明のビニル系单量体を重合するラジカル開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ-エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一

鉄—ピロリン酸ナトリウム—リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了する。

[0030] 乳化重合によって得られたポリオルガノシロキサン含有樹脂は、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩の添加や、メタノール、エタノール、プロパノール等の有機溶剤の多量添加により凝固・造粒する。凝固・造粒化した樹脂を必要なら熱処理した後、遠心脱水装置などにより脱液する。

[0031] 有機溶剤で洗净するには例えば、脱液したポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体を、重合に使用した乳化剤やその塩が溶解する有機溶剤と混合して搅拌後、濾過を行うことが挙げられる。グラフト重合体の乾燥前に洗净することによりより効率的に残存モノマーや乳化剤や塩等を除去でき好ましい。

[0032] 脱液した時点で揮発性シロキサンを5重量%以上含むポリオルガノシロキサン含有樹脂を、揮発性シロキサンが溶解する有機溶剤と混合して搅拌後、濾過を行うのが好ましい。樹脂を有機溶剤により洗净する技術は古くから行われている。例えば、特開2002-105122では、金属イオン除去が重要になる電子写真用感光体などの像形成部材及び像形成部材を有する電子写真装置に使用するグラフト共重合体樹脂製品粉末を、40°C以上のイオン交換水やアルコール類で念入りに洗净してCaイオンを200ppm以下、Naイオンを3ppm以下にする方法を提示している。本発明は、脱液した時点で揮発性シロキサンを5重量%以上含むポリオルガノシロキサン含有樹脂の揮発性シロキサンを低減することを目的としているため、特開2002-105122が特に好ましい対象樹脂としているアクリル—シリコン複合ゴムは対象樹脂にはいらない。

[0033] 本発明では必要によっては、この混合・搅拌を複数回繰り返す。濾過後の樹脂を乾燥して粉末状の樹脂が得られる。また、濾過後の濾液には水、メタノール、揮発性シロキサンなどが含まれるが、分留により再利用することもできる。

[0034] 本発明に用いる有機溶剤は、揮発性シロキサンを溶解するもので、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を溶解しないものが適している。経済性も考慮すると、炭素数が1～3のアルコールが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノールが好ましく、さらにメタノール、エタノールが好ましい。

[0035] 本発明に用いる有機溶剂量は多ければ多いほど樹脂残存揮発性シロキサン量は少なくなるが、経済性などから、最適量が決められる。

[0036] 本発明の有機溶剤洗浄温度は高いほど樹脂残存揮発性シロキサン量は少なくなる傾向があった。

[0037] 本発明の有機溶剤洗浄回数は多ければ多いほど樹脂残存揮発性シロキサン量は少なくなる傾向を示すが、洗浄回数を多くしてもポリオルガノシロキサン含有難燃剤の難燃性能は変わらない。いっぽう洗浄回数が多くなるほど工程が長くなり製造設備費が高くなるので、洗浄回数を1回にして洗浄温度を上げたり有機溶剂量を増やす方が好ましい。洗浄方法及び回数、条件はポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体中のCa量が以下に例示する範囲にあるように適宜選択することができるが、製造設備費等の経済性も考慮した、好ましいCa量は、300～1000ppmである。1000ppmを越えるような条件では、揮発性シロキサンが目標レベルに到達しない。300ppm未満にする条件では、最終成形体の難燃性や耐衝撃性は向上しにくくなり、また設備費等の経済性も低下する。

[0038] このようにして得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂は、各種の熱可塑性樹脂に配合することにより、難燃性・耐衝撃性等に優れた樹脂組成物を与える。

[0039] 前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂、及び、ポリカーボネート／ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート／ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルースチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／ブタジエンースチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルーブタジエンゴムースチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルーブタジエンゴムー α -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／スチレンーブタジエンゴムーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。

[0040] 熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂の添加量としては、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部を配合することが好ましい。0.1

重量部より少ないと最終成形体の難燃性や耐衝撃性等が向上しない場合がある。また、20重量部を越えると成形体の成形性(特に流動性)が大きく低下する場合がある。

- - [0041] ポリオルガノシロキサン含有樹脂粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで行い、その後、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。
 - [0042] このとき、通常使用される、配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。
 - [0043] 樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。
 - [0044] 得られた成形品は難燃性と耐衝撃性に優れたものとなる。

実施例

- [0045] 本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行つた。

[重合転化率]

ラテックスを120°Cの熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、100×固形成分量／仕込み単量体量(%)で算出した。

[体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード＆ノースラップインスツルメント(LEED&NORTHRUP INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)を測定した。

[揮発性シロキサン含有率]

ガスクロマトグラフ(GC)解析により求めた。ラテックス、脱液樹脂もしくは粉体にメチルエチルケトンを添加して抽出を行い、内部標準としてオクタメチルトリシロキサンを

添加した。カラム:Silicone DC-550、20wt%クロモソルブ WNAW #60-80を充填した3mm φ × 3mを使用し、ガスクロマトグラフGC-14B((株)島津製作所製)で実施した。オクタメチルテトラシクロシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)量を分析して求め、樹脂固形分に対するそれら総量の割合を揮発性シロキサン含有率とした。

[Ca含有量測定]

樹脂3gをヘリウム雰囲気下で理学電機工業製SPECTOROエネルギー分散型蛍光X線分析装置XEPOSを用いて定量分析した。

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて-10°Cでのアイソップ試験により評価した。

[難燃性]

UL94 V試験により評価した。評価には1/16インチ(1.5mm)厚の試験片を用いた。

[0046] (実施例1～5)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込ロ、単量体追加ロ、温度計を備えた5ロフラスコに、純水300重量部、SDBSO.5重量部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン95重量部、メルカプトプロピルジメチルシラン(MPDS)5重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで7000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製して一括で添加した。

[0047] つぎに10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加し、攪拌しながら窒素気流下で80°Cまで昇温した。80°Cで6時間攪拌を続けた後25°Cに冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。

[0048] つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込ロ、単量体追加ロおよび温度計を備えた5ロフラスコに、純水240重量部、および上記ポリオルガノシロキサン70重量部(固形分)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で40°Cまで昇温した。40°C到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2

ナトリウム(EDTA)0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル(ALMA)3重量部とクメンハイドロパーオキサイド0.01重量部(固形分)の混合物を一括で追加し、40°Cで1時間攪拌を続けた。その後、メタクリル酸メチル(MMA)30重量部とクメンハイドロパーオキサイド0.06重量部(固形分)の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後1時間攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。

[0049] つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4重量部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95°Cまで加熱したのち、50°Cまで冷却して脱液後(固形分70重量%)、残存揮発性シロキサン量を測定した。その後、固形分にして100gのポリオルガノシロキサン含有脱液樹脂を2000CCのビーカーに入れた。表1に示したメタノール量、洗浄温度、洗浄回数で30分間スターラーによるメタノール洗浄を行い、濾過後に再度ポリオルガノシロキサン含有樹脂中の残存揮発性シロキサン量を測定し、結果を表1に示した。乾燥機を用いて、この樹脂の揮発性シロキサン完全に取除いた粉体にした。

[0050] つぎにポリカーボネート樹脂(出光石油化学株式会社製 タフロンFN1900A)100重量部および上記ポリオルガノシロキサン含有樹脂粉体を用いて表1に示す組成で配合した。さらに滴下防止剤はポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業株式会社製 ポリフロンFA-500)0.5重量部、安定剤はリン系酸化防止剤(旭電化株式会社製 アデカスタブPEP36)0.3重量部とフェノール系安定剤(ICIジャパン社製 トパノールCA)0.3重量部の混合物を配合した。

[0051] 得られた配合物を2軸押出機(日本製鋼株式会社製 TEX44SS)で270°Cにて溶融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度280°Cに設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/8インチの耐衝撃性評価用試験片および1/16インチの難燃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。成型体の耐衝撃性と難燃性の結果を表1に示す。

[0052] [表1]

			実施例				
ポリオル ガノシロ キサン含 有樹脂	溶剤洗 浄条件	MeOH又は 水量(g)	1	2	3	4	5
		洗浄温度 (°C)	20	20	50	20	50
		洗浄回数	1	1	1	8	1
	揮発性シ ロキサン (%)	脱液後	10	10	10	10	10
		溶剤洗浄後	2.5	1	1	0.4	0.6
		乾燥後	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	Ca(ppm)	乾燥後	500	390	370	90	350
	樹脂配合量(重量部)		3	3	3	3	3
	難燃性		(V-2)	(V-2)	(V-2)	(V-2)	(V-2)
ポリカー ボネート 系成形体	Izod衝撃強度(KJ/m2)		22	22	22	22	22
	比較例			1	2	3	
	ポリオル ガノシロ キサン含 有樹脂	溶剤洗 浄条件	MeOH又は 水量(g)	—	水 1000		
		洗浄温度 (°C)	—	50			
		洗浄回数	—	1			
		揮発性シ ロキサン (%)	脱液後	10	10		
		溶剤洗浄後	—				
		乾燥後	0.4	0.4			
		Ca(ppm)	乾燥後	4400	1300		
		樹脂配合量(重量部)		3	3	0	
		難燃性		(V-2)	(V-2)	(Not-V)	
		Izod衝撃強度(KJ/m2)		20	20	14	

(比較例1)

メタノール洗浄・濾過を省く以外は実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・乾燥粉末化・配合・成型・評価を行い、その結果を表1に示した。

(比較例2)

メタノールの代わりにイオン交換水を用い、実施例1と同様に合成・凝固・熱処理・乾燥粉末化・配合・成型・評価を行い、その結果を表1に示した。

(比較例3)

ポリカーボネート樹脂との配合においてポリオルガノシロキサン含有樹脂を無添加にする以外は実施例1と同様に配合・成型・評価を行い、その結果を表1に示した。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピュータ

一、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機などの難燃性・耐衝撃性が必要となる用途があげられる。

請求の範囲

- [1] 凝固後脱液した時点で揮発性シロキサンを5重量%以上含むポリオルガノシロキサン含有樹脂を有機溶剤と混合し、濾過することにより樹脂中の残留物を低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- [2] 残留物が揮発性シロキサンであることを特徴とする請求項1に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- [3] 有機溶剤がアルコールであることを特徴とする請求項1～2に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- [4] 凝固後脱液したポリオルガノシロキサン含有樹脂を有機溶剤と1回だけ混合し、濾過することを特徴とする請求項1～3に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- [5] 樹脂中のCa含有量が300～1000ppmであることを特徴とする請求項1～4に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- [6] 請求項1～5何れかに記載の方法により製造されたポリオルガノシロキサン含有樹脂。
- [7] 熱可塑性樹脂および／または熱硬化性樹脂に請求項6に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂を配合した樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G77/34, C08F6/00, 283/12, C08L83/04, 101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G77/00-77/34, C08F6/00-6/28, C08F283/12, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-125190 A (Dow Corning Corp.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claim 1; Par. No. [0010] & EP 510873 A2	1-7
X	JP 61-235449 A (General Electric Co.), 20 October, 1986 (20.10.86), Claims 19 to 20; examples & US 4599381 A	1-7
X	JP 7-278310 A (Kao Corp.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claim 1; Par. No. [0032] (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2005 (25.05.05)Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-73744 A (Kao Corp.) , 19 March, 1996 (19.03.96) , Claims 1 to 5; Par. Nos. [0043] , [0044] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-121284 A (Nippon A & L Inc.) , 23 April, 2002 (23.04.02) , Claims 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 8-319352 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) , 03 December, 1996 (03.12.96) , Claims 1 to 3 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-288269 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) , 16 October, 2001 (16.10.01) , Claims 1 to 3 (Family: none)	1-7
A	JP 5-98115 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) , 20 April, 1993 (20.04.93) , Referential example 1 (particularly, Par. No. [0068]) & US 5391648 A & EP 502480 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G77/34, C08F6/00, 283/12, C08L83/04, 101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G77/00—77/34, C08F6/00—6/28, C08F283/12, C08L1/00—101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922—1996年
日本国公開実用新案公報	1971—2005年
日本国実用新案登録公報	1996—2005年
日本国登録実用新案公報	1994—2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-125190 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1993.05.21, 請求項1, 段落[0010] & EP 510873 A2	1-7
X	JP 61-235449 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1986.10.20, 特許請求の範囲第19~20項, [実施例]欄 & US 4599381 A	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。」

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.05.2005	国際調査報告の発送日 14.6.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 7-278310 A (花王株式会社) 1995.10.24, 請求項1, 段落[0032] (ファミリーなし)	1-7
X	JP 8-73744 A (花王株式会社) 1996.03.19, 請求項1~5, 段落[0043] [0044] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-121284 A (日本エイアンドエル株式会社) 2002.04.23, 請求項1~2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-319352 A (東レ・ダウコーン・シリコン株式会社) 1996.12.03, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-288269 A (信越化学工業株式会社) 2001.10.16, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-98115 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.04.20, [参考例1] (特に段落[0068]) & US 5391648 A & EP 502480 A2	1-7